PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07300649 A

(43) Date of publication of application: 14.11.95

(51) Int. CI

C22C 29/00 C23C 26/00

(21) Application number: 06090057

(22) Date of filing: 27.04.94

(71) Applicant:

KOBE STEEL LTD

(72) Inventor:

TOMARI HARUO SUGIZAKI YASUAKI SATO TOSHIKI YASUNAGA TATSUYA SAI MASANORI KAWADA KAZUHISA

(54) HARD FILM EXCELLENT IN WEAR RESISTANCE AND OXIDATION RESISTANCE AND HIGH HARDNESS MEMBER

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the wear resistance and oxidation resistance of a hard film by using a multiple compound of one or more kinds among the metallic elements of the group IVa, Va, and VIa elements of the periodic table, Si, and one or more elements among N, C, and B.

CONSTITUTION: The atomic ratio of SI to the total atomic content of one or more metallic elements selected from the group consisting of the group IVa, Va, and VIa

elements of the periodic table is regulated to 0.01-70%. When the atomic ratio of Si is less than 0.01%, the oxides in the hard film cannot be densified and oxidation resistance becomes insufficient. When the atomic ratio of Si exceeds 70%, the film is formed into amorphous state and hardness is reduced and, as a result, sufficient wear resistance cannot be obtained. A hard film can be formed on the surface of cutting tools, dies, etc., by a PVD method, an ion implantation method, etc., and the service lives of the tools and the dies can be prolonged.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TUS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

庁内整理番号

(11)特許出顧公開番号

特開平7-300649

(43)公開日 平成7年(1995)11月14日

(51) Int.Cl.6

識別記号

FΙ

技術表示箇所

C 2 2 C 29/00

C 2 3 C 26/00

Z A

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平6-90057

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

(22)出願日

平成6年(1994)4月27日

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72)発明者 泊里 治夫

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 杉崎 康昭

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 佐藤 俊樹

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74)代理人 弁理士 植木 久一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐摩耗性および耐酸化性に優れた硬質皮膜及び高硬度部材

(57)【要約】

【目的】 TiN皮膜の有する母材密着性を損なうことなく(Ti, Al) N皮膜より優れた耐摩耗性および耐酸化性を発揮する硬質皮膜及び高硬度部材を提供する。

【構成】 周期律表4A,5A,6A族元素よりなる群から選ばれる1種以上の金属元素と、Siと、N,C及びBよりなる群から選ばれる1種以上の元素よりなる複合化合物、または該複合化合物の混合物を硬質皮膜とする。さらに該硬質皮膜を、フライス加工、切削加工、穿孔加工等の加工に使用される切削工具や、或は金型、軸受け、ダイスやローラなど高硬度が要求される部材の表面に被獲すれば、優れた耐摩耗性及び耐酸化性を発揮する高硬度部材が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期律表4A,5A,6A族元素よりなる群から選ばれる1種以上の金属元素と、

Siと、

N, C及びBよりなる群から選ばれる1種以上の元素よりなる複合化合物、または該複合化合物の混合物から構成されたものであることを特徴とする耐摩耗性および耐酸化性に優れた硬質皮膜。

【請求項3】 請求項1または2記載の硬質皮膜を、部 材表面に被覆してなることを特徴とする耐摩耗性および 耐酸化性に優れた高硬度部材。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、フライス加工,切削加工,穿孔加工等の加工に使用される切削工具の表面コーティング材、或は金型,軸受け,ダイスやローラなど高 20 硬度が要求される部材の表面コーティング材として有用な硬質皮膜に関し、詳細には耐摩耗性および耐酸化性に優れた硬質皮膜、及び該硬質皮膜を部材表面に被覆して優れた耐摩耗性及び耐酸化性を発揮する高硬度部材に関するものである。

[0002]

【従来の技術】切削工具の摩耗にはクレータ摩耗及びフランク摩耗があり、クレータ摩耗は切り屑生成時に工具すくい面が昇温して酸化される所謂熱的脆化によって生じる摩耗であり、一方フランク摩耗は被削材との機械的 30 な擦り摩擦によって工具逃げ面に生じる摩耗である。従ってクレータ摩耗を低減する上で必要な特性は、高温での耐酸化性であり、フランク摩耗を低減する上で必要な特性は高硬度であるということができる。そこで高速度工具や超硬合金工具など高い耐摩耗性が要求される切削工具には、耐酸化性や硬度の向上を目的として工具母材に硬質皮膜を形成することが行なわれている。

【0003】上記硬質皮膜としては、イオンプレーティング法によるTiNやTiCが汎用されている。なかでもTiNは、ピッカース硬度(Hv)が2000㎏/ ロロックを発に対して耐久性が低いという欠点があるにも拘らず、TiCに比べて低硬度であり、従ってフランクを発に対して耐久性が低いという欠点があるにも拘らず、TiCに比べると高温での耐酸化性が優れており、切削時の加工熱や摩擦熱によって昇温する工具すくい面のクレータ摩耗から保護する機能を発揮する。さらにTiN皮膜は母材に対する密着性が優れており、しかも母材の種類如何に関わらず被覆膜を形成し易いという種々の長所を有しており、これらの点が評価され切削工具を被覆する硬質皮膜としてはTiN皮膜最も多く用いられている。

【0004】しかしながら上記TiN皮膜の耐酸化性は600℃までの温度範囲に限定されており、600℃を超えると分解してTi酸化物となってしまう。そこでTiNの耐酸化性や硬度の向上を目的として、第3の元素としてA1を固溶させたTi及びA1の複合窒化物[以下(Ti,A1)N皮膜のビッカース硬さは2500kg/mm²程度であり、また耐酸化性に関しては、800℃程度の温度までであれば表面にA1酸化物皮膜(A12Os)を形成して酸化抑制の働きをする。但し上記(Ti,A1)N皮膜は、TiN皮膜に比べて内部応力が2倍以上も高く、耐摩耗性を改善する目的で厚膜化しようとすると皮膜の内部応力が増大し、クラックが発生したり膜密着性が低下して皮膜が剥離するという問題を有している。この為(Ti,A1)N皮膜はTiN皮膜を形成する場合よりもできるだけ薄い皮膜を形成すると

2

00051

.41

【発明が解決しようとする課題】本発明はこうした事情に着目してなされたものであって、切削速度の一層の高速化が要望され、しかも切削条件がより過酷化する傾向にある中で、TiN皮膜の有する母材密着性を損なうことなく(Ti,Al)N皮膜より優れた耐摩耗性および耐酸化性を発揮する硬質皮膜を提供することを目的とするものである。

いうことで実用化されており、(Ti, A1) N皮膜の

有する優れた特性が十分に発揮されているとは言えな

[0006]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し得た本発明に係る耐摩耗性および耐酸化性に優れた硬質皮膜とは、周期律表4A,5A,6A族元素よりなる群から選ばれる1種以上の金属元素と、Siと、N,C及びBよりなる群から選ばれる1種以上の元素よりなる複合化合物、または該複合化合物の混合物であることを要旨とするものである。

【0007】なお上記硬質皮膜を形成するにあたっては、周期律表4A,5A,6A族元素よりなる群から選ばれる1種以上の金属元素とSiの合計原子量に対するSiの原子比率を、0.01%以上70%以下にすることが推奨される。さらに上記硬質皮膜を、フライス加工,切削加工,穿孔加工等の加工に使用される切削工具や、或は金型,軸受け,ダイスやローラなど高硬度が要求される部材の表面に被覆すれば、優れた耐摩耗性及び耐酸化性を発揮する高硬度部材が得られる。

[0008]

【作用】本発明者らは、(Ti, Al) N皮膜がTiNに第3の添加元素としてAlを含有させた皮膜であることから、Al以外の元素でしかも上記課題の解決に有効な第3の添加元素を検索して実験研究を重ねた。その結50果、Alの代わりにSiを用いると耐摩耗性及び耐酸化

性の両特性が向上することが分かり、しかも第3添加元素としてSiを用いた場合は、周期律表4A,5A,6 A族元素よりなる群から選ばれる金属元素であればTiだけではなくどの金属元素であっても、Siとの組み合わせによって従来のTiN皮膜や(Ti,Al)N皮膜より特性が格段に向上することをつきとめ、本発明を完成させた。

【0009】更に本発明に係る硬質皮膜は窒化物に限ら ず、周期律表4A,5A,6A族元素よりなる群から選 ばれる1種以上の金属元素とSiとを含有する複合炭化 10 物、複合ホウ化物、複合炭窒化物、複合炭ホウ化物、複 合ホウ窒化物、複合炭窒ホウ化物またはそれらの混合物 でも同様の効果が得られるが、以下窒化物を代表例とし て取りあげ本発明を説明する。また以下の説明では、周 期律表4A, 5A, 6A族元素よりなる群から選ばれる 1種以上の金属元素を、便宜上金属元素Xと総称する。 さらに金属元素XとSiの複合窒化物の結晶構造は金属 元素Xの窒化物とほぼ同じ結晶構造であることが種々の 分析結果から判明しており、XNのXのサイトにSiの ほとんどが置換型で入っていることから、本発明に係る 20 複合窒化物を以後(X, Si) Nと表記する。尚金属元 素X及びSiの複合炭化物、複合ホウ化物、複合炭窒化 物、複合炭ホウ化物、複合ホウ窒化物、複合炭窒ホウ化 物は夫々(X, Si) C、(X, Si) B、(X, S i) (N, C), (X, Si) (C, B), (X, S i) (N, B)、(X, Si) (N, C, B) と表す。 本発明に係る(X, Si) N系皮膜の耐酸化性が、これ までの皮膜と比べて格段に良好であることについては、 以下の理由が考えられる。

【0010】即ちXN皮膜を高温域で酸化すると皮膜表 30面に金属元素Xの酸化物を生成するが、金属元素Xの酸化物は多孔性であることから、酸化に対してほとんど保護性を示さない。これに対しSiを添加した(X,Si)N系皮膜では、高温域での酸化によって皮膜表面に生成した酸化物が非常に緻密であり、酸化に対して非常に良好な保護性を示す。従ってSiには酸化物を緻密化する作用があり、この緻密化した酸化物が透過しようとする酸素に対するバリアとなって酸化を防止するものと考えられる。しかも本発明に係る(X,Si)N系皮膜は、Siを添加していないXN系皮膜に比べてビッカー 40ス硬度も高く、Siの添加により耐摩耗性も向上することが明らかとなった。

【0011】上記の様に本発明の硬質皮膜においては、 Siを添加することにより優れた耐摩耗性と耐酸化性が 得られるが、両特性を同時に得るには、金属元素とSi の合計原子量に対するSiの原子比率が、0.01%以 上70%以下であることが望ましい。Siの原子比率が 0.01%未満であると、酸化物がそれほど緻密化され ず耐酸化性が不十分となる。一方Siの原子比率が70 %を超えると、皮膜が非晶質化することにより、硬度が50 低下してしまい十分な耐摩耗性が得られない。なおSi原子比率の下限としては1%が好ましく、10%がより好ましい。一方Si原子比率の上限としては50%が好ましく、30%がより好ましい。

【0012】本発明は硬質皮膜の製造方法を特に限定するものではなく、例えばイオンプレーティング法やスパッタリング法等のPVD法及びイオン注入法等によって行なうことができる。これらの方法のうちイオンプレーティング法を採用する場合は、カソードを蒸発源とするアーク放電によって成膜成分をイオン化させ、金属成分XとSiの各イオンをN2雰囲気中で反応させて複合窒化物とし母材表面に被覆すればよい。このときカソードとしては、周期律表4A、5A、6A族元素よりなる群から選ばれる1種以上の金属元素XとSiを個別に使用することもできるが、目的組成そのものからなるターゲット(例えばTi・Si固溶体やHf・Si固溶体等)を用意すれば、皮膜組成のコントロールが容易である。

【0013】また本発明は皮膜を母材表面に形成するときの膜厚についても、限定するものではないが、0.1 μ m以上が好ましい。0.1 μ m以上が好ましい。0.1 μ m以上が好ましくは1 μ m以上、更に好ましくは2 μ m以上である。尚本発明は膜厚の上限についても特に限定するものではないが、20 μ mを超えて成膜しても効果は飽和するので20 μ mであれば良い。さらに本発明は皮膜を形成する母材についても特に限定するものではないが、切削工具であれば超硬合金やハイスが好ましい代表例である。

までの皮膜と比べて格段に良好であることについては、 【0014】以下実施例について説明するが、本発明は 以下の理由が考えられる。 下記の実施例に限定されるものではなく、前・後記の趣 【0010】即ちXN皮膜を高温域で酸化すると皮膜表 30 旨に徴して適宜設計変更することは本発明の技術的範囲 面に金属元素Xの酸化物を生成するが、金属元素Xの酸 に含まれる。

[0015]

【実施例】

実施例1

カソードアーク方式イオンプレーティング装置を用いて、金属元素XとSiの固溶体をターゲットとするカソード電極とし、基板ホルダーには母材となる白金板を取付けた。皮膜を形成するに当たっては、基板ホルダーを400℃に加熱保持したまま、高純度N2, CH4, BF が ガスを個別にまたは混合して装置内に導入し7×10-3Torrの雰囲気とした。蒸発源より金属元素XとSiを蒸発させると共に、母材に-70Vの電圧を印加してアーク放電を行い、母材表面に膜厚15μmの硬質皮膜を形成した。

【0016】上記の方法により作製した皮膜(No.1 ~31)の組成を表1に示す。なおNo.32 及びNo.33 は従来例のTiN 皮膜及び(Ti,A1) N 皮膜であり、Ti 単独またはTi 及びA1 をカソードとして用いた以外は実施例と同様にして作製した。

【0017】これらの試料を用い、下記の酸化条件の酸

化試験における酸化開始温度を測定した。結果は表1に 併記する。

<酸化条件>

昇温範囲:室温~1300℃

昇温速度:5℃/分 雰囲気 : 乾燥空気 流量 :50cc/分

[0018]

【表1】

ſ	N.	Γ-								
-	No.	本発明膜			S i 含有量 (原子%)		酸化開始温度 (℃)		黄 備考	
	1 2 3 4 5 6 7	(Ti (Ti (Ti (Ti (Ti	.Si) .Si)	C		20 40 55 10 25 35		990 940 950 960 970 940 980		実 施 例
1	8 9 10	(Zr, (Zr, (Zr,	Si) Si) Si)	Ċ		25 15 45		980 910 920		実施例
111111111111111111111111111111111111111	2	(Hf, (Hf,	Si) (30 20 50		990 960 980		実施例
14 15 16	5 (V, Si V, Si V, Si) C) B			45 0.01 70		920 890 900		実施例
17 18 19	(Nb.s Nb.s Nb.s	i)C i)B			60 35 1		910 890 880		実施例
20 21 22	1 (7	a, S a, S a, S	i) C			40 15 30		950 950 950	1	実施例
23 24 25	(C	r.Si r.Si r,Si) C			20 25 10		980 950 960		実施例
26 27 28	(Mc	o.Si o.Si	B			15 5 35		970 960 960	1	実 旌 例
29 30 31	(W,	Si)A Si)C Si)B	;			30 10 25		960 950 960	3	 医施 例
+	Tin			_	-	-		600	û	来例
3	(Ti,	A1)	¥					800	⊢	来例

6 【0019】表1から明らかな様に、従来のTiN皮膜では約600℃で、また(Ti, Al) N皮膜では約800℃で酸化が始まるのに対して、実施例の皮膜(No. 1~31)の酸化開始温度は高く、耐酸化性に優れていることが分かる。

【0020】<u>実施例2</u>

本発明に係る硬質皮膜の耐摩耗性を調べるため、実施例 1 と同様にして母材表面に硬質皮膜(No.34~6 6)を形成し、下記条件により切削試験を行った。結果 10 は表2に示す。

<切削条件>

被削材 : S 5 0 C 切削速度: 1 7 0 m/分

送り速度:0. 25mm/rev

切り込み:1mm 切削時間:15分 【0021】 【表2】

20

30

No.	本発明膜	Si含有量 (原子%)	逃げ面摩耗幅 (mm)	すくい面摩耗 深さ(μm)	備考
34 35 36 37 38 39 40	(Ti.Si) N (Ti.Si) C (Ti.Si) B (Ti.Si) (N.C) (Ti.Si) (N.B) (Ti.Si) (C.B) (Ti.Si) (N.C.B)	20 40 55 10 25 35	0.09 0.08 0.08 0.07 0.07 0.06 0.05	& ¬ ¬ ~ ~ ~ ~ ~	実施例
41	(Zr.Si)N	25	0.10	9	実施例
42	(Zr,Si)C	15	0.09	1 0	
43	(Zr,Si)B	45	0.09	1 0	
44	(Hf.Si)N	30	0.08	7	実施例
45	(Hf.Si)C	20	0.06	8	
46	(Hf.Si)B	50	0.07	8	
47	(V, Si) N	45	0.12	1 0	実施例
48	(V, Si) C	0.01	0.10	1 2	
49	(V, Si) B	70	0.11	1 1	
50	(Nb.Si) N	60	0.13	1 0	実施例
51	(Nb.Si) C	35	0.12	1 2	
52	(Nb.Si) B	1	0.12	1 1	
53	(Ta.Si)N	40	0.10	9	実施例
54	(Ta.Si)C	15	0.08	1 0	
55	(Ta.Si)B	30	0.09	1 0	
56	(Cr.Si)N	20	0.10	8	実施例
57	(Cr.Si)C	25	0.09	1 0	
58	(Cr.Si)B	10	0.09	9	
59	(Mo.Si)N	15	0.11	9	実施例
60	(Mo.Si)C	5	0.10	1 0	
51	(Mo.Si)B	35	0.10	1 0	
62	(W.Si)N	30	0.11	1 0	実施例
63	(W.Si)C	10	0.10	1 2	
64	(W.Si)B	25	0.11	1 1	
65	TiN	_	0.20	2 0	従来例
66	(Ti.A1)N	_	0.15	18	従来例

【0022】表2から明らかな様に、本発明に係る硬質皮膜(No.34~64)は従来のTiN皮膜や(Ti,A1)N皮膜に比べて、逃げ面摩耗量が少なく、且つすくい面摩耗深さが浅い。すなわち本発明に係る硬質皮膜はフランク摩耗及びクレータ摩耗の両方に対して優れた特性を発揮することが分かる。

実施例3

30 金属元素Xとして2種の元素を用いた以外は、実施例1 と同様にして硬質皮膜を形成し、酸化開始温度を測定した。結果は表3に示す。

[0023]

【表3】

9

No.	本発明膜	Si含有量 (原子%)	酸化開始温度 (℃)	開考
6 6 6 7 7 7 7	8 (Ti.Hf.Si)C 9 (Ti.Hf.Si)B 0 (Ti.Hf.Si) (N.C) 1 (Ti.Hf.Si) (N.B) 2 (Ti.Hf.Si) (C.B)	15 30 25 40 10 5	1030 970 980 1000 1010 960 1020	実施例
74 75 76	(Ti, Zr, Si) C	20 30 15	1020 960 980	実施例
77 78 79	(Ti.V.Si)C	55 46 25	1000 980 980	実施例
80 81 82	(Ti.Ta.Si)C	20 10 35	1020 980 1000	実施例
83 84 85	1 (+1+01+01)[]	1 10 25	1010 990 1000	実施例
86 87 88	(Ti.W.Si)N (Ti.W.Si)C (Ti.W.Si)B	30 15 0.5	1000 980 990	実施例
89 90 91	(Cr. Zr. Si) N (Cr. Zr. Si) C (Cr. Zr. Si) B	40 0.01 35	1010 990 990	実施例
92 93 94	(Cr.Nb.Si)N (Cr.Nb.Si)C (Cr.Nb.Si)B	30 70 55	980 970 960	実施例
95 96 97	(Cr.Mo,Si)N (Cr.Mo,Si)C (Cr.Mo,Si)B	25 20 10	980 960 970	実施例
98	Tin	-	600	
99	(Ti, Al) N	-	800	従来例
100	(Ti, Hf) N		700	
101	(Ti, Ta) N	-	700	比較例
102	(Cr.Zr)N		700	

【0024】表3において $No.67\sim97$ は本発明に係る硬質皮膜であり、従来の硬質皮膜(No.98,9)や、Siを含有していない比較例($No.100\sim102$)に比べて酸化開始温度は高く、耐酸化性に優れていることが分かる。

実施例4

金属元素Xとして2種の元素を用いた以外は実施例2と 同様にして、硬質皮膜を形成し切削試験を行った。結果 は表4に示す。

[0025]

【表4】

No.	本発明膜	Si含有量	逃げ面摩耗幅	すくい面摩 耗深さ (μm)	備考
103 104 105 106 107 108 109	(Ti, Hf, Si) N (Ti, Hf, Si) C (Ti, Hf, Si) B (Ti, Hf, Si) (N, C) (Ti, Hf, Si) (N, B) (Ti, Hf, Si) (C, B) (Ti, Hf, Si) (N, C, B)	15 30 25 40 10 5	0.07 0.06 0.06 0.05 0.05 0.05	4 5 5 4 4 5	実施例
110 111 112	(Ti.Zr.Si)N (Ti.Zr.Si)C (Ti.Zr.Si)B	20 30 15	0.08 0.07 0.07	5 6 6	実施例
113 114 115	(Ti.V.Si) N (Ti.V.Si) C (Ti.V.Si) B	55 45 25	0.08 0.07 0.08	7 8 7	実施例
116 117 118	(Ti. Ta. Si) N (Ti. Ta. Si) C (Ti. Ta. Si) B	20 10 35	0.07 0.06 0.07	5 6 6	実施例
119 120 121	(Ti.Cr.Si)N (Ti.Cr.Si)C (Ti.Cr.Si)B	1 10 25	0. 09 0. 08 0. 08	5 7 6	実施例
122 123 124	(Ti.W.Si)N (Ti.W.Si)C (Ti.W.Si)B	30 15 0.5	0.08 0.07 0.08	8 9	実施例
125 126 127	(Cr.Zr.Si)N (Cr.Zr.Si)C (Cr.Zr.Si)B	40 0.01 35	0.09 0.07 0.08	7 8 9	実施例
128 129 130	(Cr.Nb.Si)N (Cr.Nb.Si)C (Cr.Nb.Si)B	30 70 55	0.10 0.09 0.09	7 9 8	実施例
131 132 133	(Cr. Mo. Si) N (Cr. Mo. Si) C (Cr. Mo. Si) B	25 20 10	0.10 0.09 0.10	6 7 7	実施例
134	TiN	_	0.26	2 0	従来例
135	(Ti.A1)N	-	0.15	18	
136	(Ti.Hf)N	_	0.16	18	
137	(Ti, Ta) N		, 0.15	18	比較例
138	(Cr, Zr) N		0. 17	18	

【0026】表4においてNo. $103\sim133$ は本発明に係る硬質皮膜であり、従来の硬質皮膜(No. 134, 135)や、Siを含有していない比較例(No. $136\sim138$)に比べて逃げ面摩耗量が少なく、且つすくい面摩耗深さが浅い。すなわち本発明に係る硬質皮膜はフランク摩耗及びクレータ摩耗の両方に対して優れた特性を発揮することが分かる。

[0027]

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、従来のTiN皮膜や(Ti,Al)N皮膜と比較しても優れた耐摩耗性および耐酸化性を示す硬質皮膜が得られることとなり、さらに上記硬質皮膜を部材表面に被覆することにより優れた耐摩耗性及び耐酸化性を発揮する高硬40 度部材が提供できることとなった。

フロントページの続き

(72)発明者 安永 龍哉

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 蔡 政憲

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 河田 和久

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)